

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

担当者	仲岡	ナニカ
外プロ	中田	ナエカ

From the INTERNATIONAL BUREAU

605

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

NAKATA, Masanori
 Kanebo, Limited
 Intellectual Property Center
 20-20, Kaigan 3-chome
 Minato-ku
 Tokyo 108-8080
 JAPON

Date of mailing (day/month/year)
 07 March 2000 (07.03.00)

IMPORTANT NOTIFICATION

Applicant's or agent's file reference
 PCT-KB-51

International application No.
 PCT/JP00/00983

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

KANEBO, LIMITED et al (for all designated States except US)
 YAMAKAWA, Yukio et al (for US)

International filing date : 21 February 2000 (21.02.00)
 Priority date(s) claimed : 24 February 1999 (24.02.99)

Date of receipt of the record copy by the International Bureau : 03 March 2000 (03.03.00)

List of designated Offices :

EP :AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE
 National :CN,KR,US

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- time limits for entry into the national phase
- confirmation of precautionary designations
- requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Cévennes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Faximile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:


 Shinji IGARASHI

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

担当者	仲岡	ミツカ	✓
外プロ	中田	ミツタ	605

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

NAKATA, Masanori
 Kanebo, Limited
 Intellectual Property Center
 20-20, Kaigan 3-chome
 Minato-ku
 Tokyo 108-8080
 JAPON

Date of mailing (day/month/year) 20 April 2000 (20.04.00)	NAKATA, Masanori Kanebo, Limited Intellectual Property Center 20-20, Kaigan 3-chome Minato-ku Tokyo 108-8080 JAPON
Applicant's or agent's file reference PCT-KB-51 605	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/00983	International filing date (day/month/year) 21 February 2000 (21.02.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 24 February 1999 (24.02.99)
Applicant KANEBO, LIMITED et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
24 Febr 1999 (24.02.99)	11/46083	JP	07 Apr 2000 (07.04.00)

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Carlos Naranjo

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

担当者	穂岡	チエック	605
外プロ	中田	チエック	

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

NAKATA, Masanori
 Kanebo, Limited
 Intellectual Property Center
 20-20, Kaigan 3-chome
 Minato-ku
 Tokyo 108-8080
 JAPON

PCT
**NOTIFICATION OF TRANSMITTAL
 OF COPIES OF TRANSLATION
 OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
 EXAMINATION REPORT**

(PCT Rule 72.2)

Date of mailing (day/month/year)

14 March 2001 (14.03.01)

Applicant's or agent's file reference

PCT-KB-51

605

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/JP00/00983

International filing date (day/month/year)

21 February 2000 (21.02.00)

Applicant

KANEBO, LIMITED et al

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

EP,CN,US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

KR

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volum II of the PCT Applicant's Guide for further details.

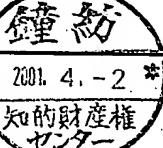
The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Elliott Peretti

Telephone No. (41-22) 338.83.38



* 2001. 4. - 2 *
 知的財産権
 センター

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT/JP00/00983
098907612

PGT

**NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)**

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing: 31 August 2000 (31.08.00)	in its capacity as elected Office
International application No.: PCT/JP00/00983	Applicant's or agent's file reference: PCT-KB-51
International filing date: 21 February 2000 (21.02.00)	Priority date: 24 February 1999 (24.02.99)
Applicant: YAMAKAWA, Yukio et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

17 March 2000 (17.03.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p>J. Zahra</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY
PCT
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT
(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PCT-KB-51	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/JP00/00983	International filing date (day/month/year) 21 February 2000 (21.02.00)	Priority date (day/month/year) 24 February 1999 (24.02.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D04H 1/72, 1/42, D06N 3/14		
Applicant KANEBO, LIMITED		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.
<input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II <input type="checkbox"/> Priority
III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 17 March 2000 (17.03.00)	Date of completion of this report 28 July 2000 (28.07.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

I tional application No.
PCT/JP00/00983

I. Basis of the report1. With regard to the elements of the international application:^{*}

the international application as originally filed

the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

the claims:

pages _____, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement under Article 19)

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

the drawings:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).

the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).

the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

contained in the international application in written form.

filed together with the international application in computer readable form.

furnished subsequently to this Authority in written form.

furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages _____

the claims, Nos. _____

the drawings, sheets/fig _____

5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).^{**}

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

I tional application No.
PCT/JP00/00983

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-3	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-3	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-3	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The documents cited in the ISR ([JP, 09-188951, A (Kanebo Ltd.), 22 July 1997 (22.07.97)], [JP, 07-157957, A (Kanebo Ltd.), 20 June 1995 (20.06.95)], and [JP, 06-293117, A (Kanebo Ltd.), 21 October 1994 (21.10.94)]) do relate to polyurethane elastomer fiber non-woven fabric with excellent stretching characteristics; however, they neither describe nor imply improvement in tear strength, which is a matter this invention addresses, and nor manufacturing non-woven fabric with a special method using specially cured polyurethane.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約

PCT

EP · US 國際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 PCT-KB-51	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。			
国際出願番号 PCT/JP00/00983	国際出願日 (日.月.年)	21.02.00	優先日 (日.月.年)	24.02.99
出願人(氏名又は名称) 鐘紡株式会社				

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎
 - a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
 - b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
 この国際出願に含まれる書面による配列表
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。
2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。
3. 発明の單一性が欠如している(第II欄参照)。
4. 発明の名称は
 出願人が提出したものと承認する。
 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は
 出願人が提出したものと承認する。
 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。
6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 出願人が示したとおりである。 なし
 - 出願人は図を示さなかった。
 - 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' D04H1/72, 1/42, D06N3/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' D04H1/72, 1/42, D06N3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 09-188951, A (鐘紡株式会社)、22. 7月. 1. 997 (22. 07. 97)、全文献 (ファミリーなし)	1-3
A	JP, 07-157957, A (鐘紡株式会社)、20. 6月. 1. 995 (20. 06. 95)、全文献 (ファミリーなし)	1-3
A	JP, 06-293117, A (鐘紡株式会社)、21. 10月. 1994 (21. 10. 94) 全文献 (ファミリーなし)	1-3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 05. 00

国際調査報告の発送日

30.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

真々田 忠 博



4 S 8216

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 D04H 1/72, 1/42, D06N 3/14	A1	(11) 国際公開番号 WO00/50680 (43) 国際公開日 2000年8月31日(31.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00983 (22) 国際出願日 2000年2月21日(21.02.00) (30) 優先権データ 特願平11/46083 1999年2月24日(24.02.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘紡株式会社(KANEBO, LIMITED)[JP/JP] 〒131-0031 東京都墨田区墨田五丁目17番4号 Tokyo, (JP) カネボウ合纖株式会社 (KANEBO GOHSEN, LIMITED)[JP/JP] 〒530-0001 大阪府大阪市北区梅田1丁目2番2号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 山川幸夫(YAMAKAWA, Yukio)[JP/JP] 〒747-0011 山口県防府市岸津2丁目32番14号 Yamaguchi, (JP) 古谷太多司(FURUYA, Tadashi)[JP/JP] 〒747-0834 山口県防府市大字田島1493番3号 Yamaguchi, (JP) 川端栄志(KAWABATA, Eiji)[JP/JP] 〒747-0823 山口県防府市鐘紡町6丁目7番205号 Yamaguchi, (JP)	田中 豊(TANAKA, Yutaka)[JP/JP] 〒534-0016 大阪府大阪市都島区友渕町1丁目5番2-315号 Osaka, (JP) (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: **NON-WOVEN FABRIC FROM POLYURETHANE ELASTOMER FIBER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND SYNTHETIC LEATHER USING THE NON-WOVEN FABRIC FROM POLYURETHANE ELASTOMER FIBER**

(54) 発明の名称 ポリウレタン弹性繊維不織布及びその製造方法並びにそのポリウレタン弹性繊維不織布を使用した合成皮革

(57) Abstract

A polyurethane elastomer fiber non-woven fabric comprising polyurethane elastomer fiber filaments being melt-bonded with one another, which has a tensile elongation of 100 % or more, a 50 % elongation recovery of 75 % or more and a tear strength per METSUKE of 5.5 gf or more. The non-woven fabric can be prepared by a method comprising providing a thermoplastic polyurethane elastomer having Shore hardness A of 92 or more, drying the elastomer to a water content of 150 ppm or less, and melt-spinning and at the same time spraying it together with a high speed gas stream so as to deposit and laminate into a sheet form. A synthetic leather using the non-woven fabric is also provided. The non-woven fabric has not only excellent elasticity but also high tear strength.

(57)要約

ショアーA硬度が92以上の熱可塑性ポリウレタン弹性体を150 ppm以下に脱水後、溶融紡糸すると共に高速気流に随伴させて噴射し、ピカット軟化温度より35℃以上低い温度下でシート状に堆積、積層することによって、引張伸度が100%以上、50%伸長回復率が75%以上、目付当りの引裂強度が5.5 g f以上である、ポリウレタン系弹性纖維フィラメントが相互に溶融接着されたポリウレタン弹性纖維不織布が得られる。

本発明は、優れた伸縮性能を備えていると共に高い引裂強度を兼ね備えたポリウレタン弹性纖維不織布及びその製造方法並びにそのポリウレタン弹性纖維不織布を使用した合成皮革を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A E	アラブ首長国連邦	D M	ドミニカ	K Z	カザフスタン	R U	ロシア
A G	アンティグア・バーブーダ	D Z	アルジェリア	L C	セントルシア	S D	スードン
A L	アルバニア	E E	エストニア	L I	リヒテンシュタイン	S E	スウェーデン
A M	アルメニア	E S	スペイン	L K	スリ・ランカ	S G	シンガポール
A T	オーストリア	F I	フィンランド	L R	リベリア	S I	スロヴェニア
A U	オーストラリア	F R	フランス	L S	レソト	S K	スロヴァキア
A Z	アゼルバイジャン	G A	ガボン	L T	リトアニア	S L	シェラ・レオネ
B A	ボズニア・ヘルツェゴビナ	G B	英国	L U	ルクセンブルグ	S N	セネガル
B B	バルバドス	G D	グレナダ	L V	ラトヴィア	S Z	スワジランド
B E	ベルギー	G E	グルジア	M A	モロッコ	T D	チャード
B F	ブルガリア・ファソ	G H	ガーナ	M C	モナコ	T G	トーゴー
B G	ブルガリア	G M	ガンビア	M D	モルドヴァ	T J	タジキスタン
B J	ベナン	G N	ギニア	M G	マダガスカル	T M	トルクメニスタン
B R	ブラジル	G R	ギリシャ	M K	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	T R	トルコ
B Y	ベラルーシ	G W	ギニア・ビサオ	共和国		T T	トリニダッド・トバゴ
C A	カナダ	H R	クロアチア	M L	マリ	T Z	タンザニア
C F	中央アフリカ	H U	ハンガリー	M N	モンゴル	U A	ウクライナ
C G	コンゴー	I D	インドネシア	M R	モーリタニア	U G	ウガンダ
C H	イスス	I E	アイルランド	M W	マラウイ	U S	米国
C I	コートジボアール	I L	イスラエル	M X	メキシコ	U Z	ウズベキスタン
C M	カメルーン	I N	インド	M Z	モザンビーク	V N	ヴェトナム
C N	中国	I S	アイスランド	N E	ニジェール	Y U	ユーロースラヴィア
C R	コスタ・リカ	I T	イタリア	N L	オランダ	Z A	南アフリカ共和国
C U	キューバ	J P	日本	N O	ノルウェー	Z W	ジンバブエ
C Y	キプロス	K E	ケニア	N Z	ニュー・ジーランド		
C Z	チェコ	K G	キルギスタン	P L	ポーランド		
D E	ドイツ	K P	北朝鮮	P T	ポルトガル		
D K	デンマーク	K R	韓国	R O	ルーマニア		

明 細 書

ポリウレタン弹性纖維不織布及びその製造方法並びにそのポリウレタン弹性纖維不織布を使用した合成皮革

技術分野

この発明は、ポリウレタン系弹性纖維フィラメントが相互に熱融着されたポリウレタン弹性纖維不織布及びその製造方法並びにそのポリウレタン弹性纖維不織布を使用した合成皮革、特に、優れた伸縮性能と高い引裂強度とを備えたポリウレタン弹性纖維不織布及びその製造方法並びにそのポリウレタン弹性纖維不織布を使用した合成皮革に関する。

背景技術

ポリウレタン系弹性纖維フィラメントからなるポリウレタン弹性纖維不織布のうち、いわゆる「メルトブロー紡糸方法」によって製造されるポリウレタン弹性纖維不織布は、優れた伸縮性と柔軟性並びに通気性を有しており、従来から紙オムツのサイドバンド、救急絆創膏の基布、使い捨て手袋等のような比較的人体の動きへの追随が要望される分野、或いはスポーツ衣料・伸縮性中綿などのアウターフィールドなどの比較的ソフトな伸縮性を要望される分野に使用されている。

また、特開平6-293117号公報には、この種のポリウレタン弹性纖維不織布を合成皮革用の基材として使用することで、伸縮性に優れた合成皮革が得られることが開示されており、こういった合成皮革を靴、鞄、袋物、家具、インテリア、カーシート、衣服などの材料として使用することが提案されている。

しかしながら、このようなポリウレタン弹性纖維不織布は、上述したように、優れた伸縮性と柔軟性を備えているものの、一般的に引裂強度が小さいため、例えば、合成皮革の基材として使用した場合、合成皮革にとって重要な基本物性であると

ころの十分な引裂強度を確保することができず、合成皮革を使用する用途によっては、実用に耐える製品が得られないといった問題がある。

そこで、この発明の課題は、優れた伸縮性能を備えていると共に高い引裂強度を兼ね備えたポリウレタン弹性纖維不織布及びその製造方法並びにそのポリウレタン弹性纖維不織布を使用した合成皮革を提供することにある。

発明の開示

上記の課題を解決するため、この発明は、ショアーA硬度が92以上の熱可塑性ポリウレタン弹性体を150 ppm以下に脱水後、溶融紡糸すると共に高速気流に随伴させて噴射し、ビカット軟化温度より35℃以上低い温度下でシート状に堆積、積層することによって製造される、引張伸度が100%以上、50%伸長回復率が75%以上、目付当りの引裂強度が5.5 g f以上である、ポリウレタン系弹性纖維フィラメントが相互に溶融接着されたポリウレタン弹性纖維不織布を提供するものである。

上述したように、本発明のポリウレタン弹性纖維不織布は、基本的にメルトプロ一紡糸方法によって製造される。メルトプロ一紡糸の一般的な方法を簡単に説明すると、以下のようになる。即ち、溶融した熱可塑性ポリマーを1列に配したノズル孔に導き、そのノズル孔より連続的に溶融ポリマーを押し出し、そのノズル孔群の両側に配したスリットから高温気体を高速で噴射し、その気体エネルギーでノズル孔より押し出されたポリマーを細化・冷却して連続フィラメントを形成させ、次いでその連続フィラメント群を移動するコンベアネット上などに集積、積層し、フィラメント自体が有する自己接着性によってフィラメント相互を接着させるのである。

本発明の第1の特徴は、熱可塑性ポリマーとして、ショアーA硬度が92以上の硬い熱可塑性ポリウレタンを使用することで、溶融紡糸されたフィラメント自体の強度を大きくする点にある。ショアーA硬度とは、比較的柔らかい物質の硬さの基

準で、その範囲は0から100の値で表示される。一方、比較的硬いウレタンはショアーダ硬度で表示され、現在、工業生産可能な熱可塑性ポリウレタンは、ショアーア硬度で70からショアーダ硬度で75程度の製品である。従って、本発明における「ショアーア硬度が92以上の熱可塑性ポリウレタン」とは、その上限硬度がショアーダ硬度にして75程度までの熱可塑性ポリウレタンを意味している。

一般的な熱可塑性ポリウレタンは、ソフトセグメント部分を形成する比較的高分子量のポリオール成分、ハードセグメント部分を形成する低分子量ジオール及びジイソシアネート化合物などを反応させて製造されるが、本発明で使用するショアーア硬度が92以上の熱可塑性ポリウレタンは、ハードセグメント部分が比較的多いポリウレタンであり、硬さの目安となる、ポリマー中の窒素含有量がほぼ4重量%以上のものがこれに相当する。

また、ポリウレタンのソフトセグメント成分としては、エーテル系、エステル系、カーボネート系などが挙げられるが、本発明ではいずれの組成のものを使用してもよい。また、ジイソシアネート化合物としては、4, 4'-ジフェニール・メタン・ジイソシアネート(MDI)に代表される芳香族化合物、或いはヘキサメチレンジイソシアネートに代表される脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられるが、本発明ではいずれの化合物を使用することもできる。

また、ヒンダードフェノール系、各種アミン系の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系の紫外線吸収剤、アミドワックス、モンタン酸ワックス等の平滑剤、各種カルボジイミド化合物等の加水分解防止剤、酸化チタン、ベンガラ等の各種顔料、ガス黄変防止剤等のポリマー添加剤を必要に応じて添加してもよい。

また、ポリマーの重合方法としては、連続溶融重合、バットキュア方法、ベルト方法、ニーダー方法などの種々の方法があるが、本発明ではいずれの重合方法を

使用してもさしつかえない。

熱可塑性ポリウレタンの硬度は、基本的には、上述した各組成の配合比率に依存するが、同じ配合比率であってもハードセグメント部分とソフトセグメント部分の比率、ハードセグメント部分の長さ、相分離状態等によってその硬度が変化する。本発明で使用する熱可塑性ポリウレタンは、ハードセグメント部分が長くてその割合が多く、しかも、ビカット軟化温度の高いポリウレタンが望ましい。具体的には、上述したように、ショアーA硬度が92以上で、ビカット軟化温度が120°C以上の熱可塑性ポリウレタンを使用することが望ましい。

本発明の第2の特徴は、メルトブロー紡糸する前に、熱可塑性ポリウレタンの水分率を150 ppm以下、好ましくは110 ppm以下、より好ましくは70 ppm以下にまで脱水した後、溶融する点にあり、その理由は、以下のとおりである。

本発明で使用する「ショアーA硬度が92以上の硬い熱可塑性ポリウレタン」は、従来のメルトブロー不織布に使用していた熱可塑性ポリウレタンに比べて融点が高く、溶融粘度が著しく高いという特性を備えている。例えば、ショアーA硬度が85の熱可塑性ポリウレタンを190°Cで測定した溶融粘度は5000~500000ポイズ程度であるのに対して、本発明で使用する熱可塑性ポリウレタンは10万~100万ポイズである。

ところで、メルトブロー紡糸では、加熱エアーによって溶融ポリマーを適度な纖維径まで引き延ばすため、ポリウレタンの組成に拘わらず、ノズルから押し出す際の溶融粘度を著しく低下させる必要がある。従って、本発明で使用する高粘度の熱可塑性ポリウレタンをメルトブロー紡糸しようとすると、著しく高温で紡糸しなければならないが、熱可塑性ポリウレタンを高温で溶融すると熱分解が激しくなるといった問題がある。一般的に、ウレタン結合は230°Cを超えると、分解が激しくなることが知られており、熱分解の激しい条件下で熱可塑性ポリウレタンのメルト

プロー紡糸を実施すると、最悪の状態では、ノズルから押し出された溶融ポリマーが発泡してフィラメントを形成しなくなる。

また、熱分解が比較的少ない条件下では、糸切れすることなく不織布を採取することができるが、引張強度等が低下して力学的物性の悪い不織布となる。このような力学的物性の低下が起こる原因是、熱可塑性ポリウレタンが溶融中に化学変化して分子量の低下またはフィラメント形成後のハードセグメント部分の結晶化・再配列等が十分でないためであると推定される。

そこで、本発明においては、メルトプロー紡糸を行う前に熱可塑性ポリウレタンの水分率を150 ppm、好ましくは110 ppm以下、より好ましくは70 ppm以下に下げることにより、高硬度ポリマーを使用することに伴って発生する、上述したような悪影響を最小限に抑えるようにしたのである。

本発明の第3の特徴は、ビカット軟化温度より35℃以上低い温度下でフィラメントをシート状に堆積、積層する点にあり、その理由は、以下の通りである。

本発明で使用する熱可塑性ポリウレタンをメルトプロー紡糸することによって得られるポリウレタン弾性纖維不織布は、フィラメント相互の接着が引張強度のみならず引裂強度にも大きく影響するといった現象がみられた。必ずしも全てがこのように挙動するわけではないが、通常、フィラメント相互の接着力を強化すると、引張強度は増加するのに対して引裂強度は低下する。従って、引張強度及び引裂強度双方のバランスがよい不織布を得るには、このフィラメント相互の接着力を最適化することが必要になる。

フィラメント相互の接着力をコントロールする最も有効な方法は、ノズルから押し出した溶融ポリマーを高温気体流で細化・冷却しながらコンベアネット上に集積・積層する際ににおけるフィラメントの集積点温度をコントロールすることにある。この集積点温度は、溶融温度、高温气体の温度、或いは流量などによって変化するが

、最も影響の大きい条件は、ノズルからコンベアネットまでの距離である。即ち、他の条件が同じであればノズル～ネット間距離を大きくすればフィラメントの集積点温度は低くなる。また、コンベアネット下において加熱エアーを吸引することも、フィラメントの集積点温度をコントロールする重要な条件となる。即ち、コンベアネット下における加熱エアーの吸引量が大きいほど、集積点温度は低下する。なお、吸引量は加熱エアーフローの2倍以上、より好ましくは3倍以上に設定する。

この集積点温度は、ウレタンポリマーのビカット軟化温度を基準に設定することができる。即ち、ビカット軟化温度より高い状態で集積すると、フィラメントの固化が不十分なため、フィルムライクな不織布になり、ビカット軟化温度以下に冷却した場合は、ビカット軟化温度との差にはほぼ比例して、フィラメント相互の接着力は低下する。

従って、本発明では、この温度差を35℃以上にまで冷却した後、集積・積層することで、引張強度をある程度の値に抑える代わりに、5.5 g f以上的高い引裂強度を確保するようにしたのである。なお、積層加工、柔軟加工、熱処理加工、エンボス加工等の各種後加工を施すことによって、さらに引裂強度を高めることが可能となる。

上述したように、本発明の高い引裂強度を有する不織布は、高硬度のウレタンポリマーを、化学変化を最小限にした状態でメルトブロー紡糸し、集積する際のフィラメントの接着力を比較的弱くして、不織布を構成するフィラメント自体の自由度を大きく保つといった方法により得ることができる。フィラメント自体の自由度を保つことにより引裂強度が向上する理由は、切断しようとする部分に多くのフィラメントが関与し、応力の1点集中が起こらないためであると推定される。

なお、本発明のポリウレタン弾性纖維不織布を構成するフィラメントの纖維径は、5～50μm程度が望ましい。纖維径が細いほど柔軟な不織布となるが、纖維径

が $5 \mu\text{m}$ 以下になると、引裂強度が低下するからである。

本発明のポリウレタン弹性纖維不織布は、これを基材としてその表面にウレタン弹性体等の表皮層を貼り付けることにより、引張伸度が100%以上、50%伸長回復率が75%以上、目付当りの引裂強度が2.5 gf以上、好ましくは3.0 gf以上である、優れた伸縮性能と高い引裂強度とを兼ね備えた合成皮革を実現することができる。なお、不織布の目付は、通常、 $25 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 程度であるが、合成皮革の基材として使用する場合は、 $50 \sim 400 \text{ g/m}^2$ 程度のものが適している。

通常の合成皮革は、非伸縮性纖維質からなる織編物・不織布等にポリウレタンからなる表皮層を貼り付けた構造であり、このような合成皮革は主として2種類の製造方法で製造される。第1の方法は、基材となる纖維質層の上に塗布したウレタン溶液からウレタン層を水中で再生させる湿式法であり、第2の方法は、別工程で製造した表皮層に接着剤を塗布し、次いでそれを基材となる纖維質層に貼り付ける方法で代表される乾式法である。この2種類の方法のうち、本発明の合成皮革の製造には乾式法が適している。なお、乾式法によって製造された合成皮革は、一般的に、 $0.3 \sim 1.5 \text{ mm}$ 程度の厚みを有する纖維質基材の上に、厚み $20 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度の接着層を介して、厚みが $10 \sim 70 \mu\text{m}$ 程度のポリウレタン系表皮層が強固に接着された構造となっている。

本発明の合成皮革に使用される表皮層は、表皮用ウレタン樹脂溶液を紋付き離型紙に塗布し、ドライオーブン中で乾燥して製造する方法、或いは表皮用ポリウレタン樹脂のスラリー状液又は分散液を乾燥・凝固させてスポンジ状に仕上げる方法などで製造される。

基材となるポリウレタン弹性纖維不織布と表皮層との接着には、一般的に使用されている反応性を有するポリウレタン樹脂と架橋剤と反応促進剤とを主成分とした

接着剤溶液を使用することができるが、これらの接着剤溶液の中で、N, N-ジメチルホルムアミド (D M F)、N, N-ジメチルアセトアミド (D M A c) などのウレタンに強い溶解性を有する極性溶剤のみを使用した接着剤溶液は本発明のウレタン弾性繊維不織布を容易に溶解させるので望ましくない。

本発明においては、ウレタンを溶解させない水系接着剤、或いはウレタンを膨潤させるが溶解はさせない、メチルエチルケトン (M E K)、トルエン系などの溶剤を使用した接着剤溶液や、これらと D M F または D M A c との混合系溶剤を使用した接着剤溶液が望ましく、溶剤を全く使用することなく接着することのできるウレタン系ホットメルト接着剤は本発明に特に好適である。なお、ホットメルト接着剤には、溶融状態で接着部に塗布し、それが固化するまでに接着させるスプレータイプと、フィルム状態または不織布状態にある固体の接着剤を接着部分に挟み込み、加熱して溶融接着させるタイプとがあるが、いずれのタイプを採用してもよい。

また、本発明の合成皮革は表皮層を貼り付ける前のウレタン弾性繊維不織布に、熱プレス加工、ニードルパンチ加工、揉み加工或いは弾性ポリマー溶液を含浸させる加工などを施して不織布の物性を改良した後、表皮層を接着加工してもよい。

本発明の合成皮革は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、紋付き離型紙に表皮用ウレタン樹脂溶液をコーティングで $50 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 程度塗布した後、熱オーブンで乾燥する。次に、この表皮層にウレタン系接着剤溶液を $100 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 程度塗布し、溶剤を十分嵌挿させた後、圧着ローラーによって、フィードされてきたポリウレタン弾性繊維不織布を重ねてニップし、ポリウレタン弾性繊維不織布の中に接着剤を適当に押し込んで、そのままの状態でエージングして反応性接着剤を反応させた後、離型紙を取り除いて巻き取る。なお、接着剤の反応が不足している場合は、 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ のエージング加工にて反応を完結させる。なお、本発明で使用する表皮層並びに接着剤は、ともに良好な伸縮性と優れた

透湿性を有する材料を選択するのが望ましい。

本発明の合成皮革は、ウレタン伸縮性不織布、接着剤層、表皮層からなる三層構造であるが、このような構造の合成皮革の引張伸度、伸長回復率、引裂強度などの物性には、基材となる繊維質層の物性が大きく寄与する。例えば、類似構造で伸縮性を有する合成皮革としては、伸縮性を有するナイロントリコットや伸縮性織物を基材として、それに表皮層を貼り合わせた合成皮革などが知られているが、これらの合成皮革は、ナイロンフィラメント製品の特徴である大きい引張強度や高い引裂強度を備えているが、引張伸度が小さく、伸長回復率が著しく低くなるといった欠点がある。これに対して、本発明の合成皮革は、優れた伸縮性と目付当たり 2. 5 g f 以上という大きい引裂強度を備えている。

合成皮革においては、目付当たり 2. 5 g f 以上の引裂強度が必要とされているが、その理由は、合成皮革を靴用途或いはシート・家具用途などに使用した際の耐久性にある。例えば、ピンホールが形成されると、引裂強度の小さい合成皮革ではそこから破れが容易に拡大してしまうが、引裂強度が目付当たり 2. 5 g f 以上、好みしくは 3. 0 g f 以上ある合成皮革では、そのピンホールから破れが拡大するといった現象が生じないからである。

本発明の合成皮革は、従来の合成皮革では不可能であった鮮明なエンボス加工が可能であり、一旦形成されたエンボス印は激しい伸長回復を繰り返してもその鮮明さが消滅することがないと共に、極めて小さい曲率にまで加工が可能で、その加工された形態は激しい外力が加わっても損なわれることはないという驚くべき性能を備えている。このような驚くべき性能は、本発明のポリウレタン弹性繊維不織布が持つどのような形態にも追随できる適度な柔軟性と比較的硬いポリウレタンが有するハードセグメント部分の優れた熱セット性の反映であると推定される。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例 1)

両末端が水酸基の分子量 2 0 0 0 のポリブチレンアジペート (PBA)、4, 4'-ジフェニール・メタン・ジイソシアネート (MDI) 及び 1, 4-ブタンジオール (BD) を、PBA/MDI/BD = 80/59/17.5 の重量比率で混合し、2 軸重合機を用いてワンショット方式で溶融重合することにより、ショアー A 硬度が 95、ビカット軟化温度が 120°C の熱可塑性ポリウレタンを得た。そして、この熱可塑性ポリウレタンを、松井製作所 (株) のホッパードライヤーを用いて、窒素雰囲気下、乾燥温度 100°C で 6 時間脱水・乾燥した。この熱可塑性ポリウレタンの水分率をカールフィッシャー方法で測定すると、100 ppm であった。また、ポリマー中の窒素含有量は 4.22 重量% であった。

次に、この熱可塑性ポリウレタンを溶融した後、0.5 mm φ ノズルを 2mm ピッチに配したメルトブロー紡糸設備に導き、ノズルホール当たり 0.36 g / 分の条件で押し出し、ノズルの両側から吹き出す加熱エアー (236°C, 9.2 Nl / cm / 分) にて細化・固化することによって、纖維径が約 20 μm のフィラメントを形成し、このフィラメントをノズルから 20 cm 離れた位置にある移動コンベアネット上に吹き付けると共にコンベアネットの直下に設けられた吸引装置によって加熱エアーの 3 倍の吸引量 (吸引速度 = 6 m / s) で吸引することで、目付が 90 g / m² のウレタン弾性纖維不織布を得た。なお、このときの紡糸温度は 234°C、コンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は 80°C であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は 40°C であった。フィラメント集積点温度は、

日本アビオニクス株式会社製の赤外線熱画像装置「Neo Thermo TVS-610」によって測定した。

(実施例2)

重量比率が PBA / MDI / BD = 66 / 82 / 26.5、ショアーA硬度が 97 (ショアード硬度が 64)、ビカット軟化温度が 125°C である熱可塑性ポリウレタンを使用した点を除いて、実施例1と同様の方法で目付が 90 g/m² のウレタン弹性纖維不織布を得た。なお、このときの紡糸温度は 245°C、加熱エア温度は 247°C、加熱エア風量は 9.2 Nl/cm/分、コンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は 81°C であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は 44°C であった。また、使用した熱可塑性ポリウレタンのポリマー中の窒素含有量は 5.26 重量% であった。

(実施例3)

実施例1において使用した熱可塑性ポリウレタンを、実施例1と同様のホッパー ドライヤーを用いて窒素雰囲気下、乾燥温度 100°C で 8 時間脱水・乾燥してポリマーの水分率を 70 ppm にした後、実施例1と同一条件で、目付が 180 g/m² のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は 80°C であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は 40°C であった。

(実施例4)

実施例1において使用した熱可塑性ポリウレタンを、実施例1と同様のホッパー ドライヤーを用いて窒素雰囲気下、乾燥温度 100°C で 4 時間脱水・乾燥してポリマーの水分率を 150 ppm にした後、実施例1と同一条件下で、目付が 180 g/m² のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は 80°C であり、ポリマーのビカット軟化温度と集

積点温度との差は40°Cであった。

(実施例5)

ノズルと移動コンベアネット間の距離を25cmとした点を除いて、実施例3と同一の製造条件下で、目付が150g/m²のウレタン弾性繊維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は85°Cであり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は35°Cであった。

(実施例6)

ノズルと移動コンベアネット間の距離を30cmとした点を除いて、実施例3と同一の製造条件下で、目付が150g/m²のウレタン弾性繊維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は80°Cであり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は40°Cであった。

(実施例7)

ノズルと移動コンベアネット間の距離を35cmとした点を除いて、実施例3と同一の製造条件下で、目付が150g/m²のウレタン弾性繊維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は78°Cであり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は42°Cであった。

(実施例8)

分子量2000のポリヘキサメチレンカーボネートジオール(PC)、4,4'-ジフェニール・メタン・ジイソシアネート(MDI)及び1,4-ブタンジオール(BD)を、PC/MDI/BD=66/92/30の重量比率で混合し、2軸重合機を用いてワンショット方式で溶融重合することにより、ショアA硬度が98(ショアD硬度70)、ビカット軟化温度が137°Cの熱可塑性ポリウレタンを得た。そして、この熱可塑性ポリウレタンを、松井製作所(株)のホッパードライヤーを用いて、窒素雰囲気下、乾燥温度100°Cで10時間脱水・乾燥した。この熱可

塑性ポリウレタンの水分率をカールフィッシャー方法で測定すると、50 ppmであった。また、ポリマー中の窒素含有量は5.48重量%であった。

次に、この熱可塑性ポリウレタンを溶融した後、0.5 mm ϕ ノズルを2mmピッチに配したメルトブロー紡糸設備に導き、ノズルホール当たり0.45 g/分の条件で押し出し、ノズルの両側から吹き出す加熱エアー（248°C、9.2 Nl/cm/分）にて細化・固化することによって、纖維径が約20 μmのフィラメントを形成し、このフィラメントをノズルから20 cm離れた位置にある移動コンベアネット上に吹き付けて、目付が250 g/m²のウレタン弾性繊維不織布を得た。なお、このときの紡糸温度は247°C、コンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は82°Cであり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は55°Cであった。

（比較例1）

特開昭59-223347号公報に記載された実施例1と同条件で、水酸基価102のポリテトラメチレングリコール（PTMG）、MDI及び1,4-ビス（β-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン（BHEB）を、PTMG/MDI/BHEB=5548/1953/499の重量比率で混合し、ニーダー方法で重合することにより、ショアーA硬度が82、ビカット軟化温度が90°Cの熱可塑性ポリウレタンを得た。そして、この熱可塑性ポリウレタンを、実施例1と同様に、水分率が100 ppmになるまで脱水・乾燥した後、実施例1と同様の方法で、目付が90 g/m²のウレタン弾性繊維不織布を製造した。なお、このときの紡糸温度は215°C、加熱エア温度は217°C、加熱エア風量は9.2 Nl/cm/分、コンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は75°Cであり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は15°Cであった。また、ポリマー中の窒素含有量は2.73重量%であった。

(比較例 2)

特開平 6 - 2 9 3 1 1 7 号公報に記載された実施例 1 と同条件で、水酸基化 5 6 の P B A、M D I 及び B D を、P B A / M D I / B D = 1 1 6 0 / 6 6 0 / 1 7 9 の重合比率で混合し、ニーダー方法で重合することにより、ショア-A 硬度が 8 8 、ビカット軟化温度が 1 0 5 ℃ の熱可塑性ポリウレタンを得た。そして、この熱可塑性ポリウレタンを、実施例 1 と同様に、水分率が 1 0 0 p p m になるまで脱水・乾燥した後、実施例 1 と同様の方法で、目付が 9 0 g / m² のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときの紡糸温度は 2 2 5 ℃ 、加熱エア温度は 2 2 7 ℃ 、加熱エア風量は 9 . 2 N l / c m / 分、コンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は 7 8 ℃ であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は 2 7 ℃ であった。また、ポリマー中の窒素含有量は 3 . 6 9 重量% であった。

(比較例 3)

実施例 1 で使用した熱可塑性ポリウレタンを、松井製作所（株）のホッパードライヤーを用いて、窒素雰囲気下、乾燥温度 1 0 0 ℃ で 2 . 5 時間脱水・乾燥することにより、カールフィッシャー方法で測定した水分率が 2 2 0 p p m の乾燥ポリマーを得た。そして、この乾燥ポリマーを用いて、紡糸温度及び加熱エア温度を 5 ℃ 下げた以外は実施例 1 と同一の製造条件下で、目付が 1 8 0 g / m² のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は 8 0 ℃ であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は 4 0 ℃ であった。

(比較例 4)

実施例 1 で使用した熱可塑性ポリウレタンを、松井製作所（株）のホッパードライヤーを用いて、窒素雰囲気下、乾燥温度 1 0 0 ℃ で 2 時間脱水・乾燥することにより、カールフィッシャー方法で測定した水分率が 3 5 0 p p m の乾燥ポリマーを

得た。そして、この乾燥ポリマーを使用し、実施例1と同様にメルトプロー紡糸を行おうとしたが、ノズルから押し出された溶融ポリマーの発泡が激しく、糸切れしてしまい不織布を製造することができなかった。

(比較例5)

ノズルと移動コンベアネット間の距離を10cmとした点を除いて、実施例3と同一の製造条件下で、目付が150g/m²のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は105℃であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は15℃であった。

(比較例6)

ノズルと移動コンベアネット間の距離を15cmとした点を除いて、実施例3と同一の製造条件下で、目付が150g/m²のウレタン弹性纖維不織布を製造した。なお、このときのコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度は94℃であり、ポリマーのビカット軟化温度と集積点温度との差は26℃であった。

上述した各実施例及び各比較例について、引張強度、引張伸度、引裂強度及び50%伸長回復率を測定し、その結果を表1及び表2に示した。なお、熱可塑性ポリウレタンのビカット軟化温度はJIS K 7206、熱可塑性ポリウレタンのショアーA硬度（ショアーダ硬度）はJIS K 6301、不織布の目付はJIS L 1096 6.4、引張強度及び引張伸度はJIS L 1096 6.12.1 B（試料巾2cm、つかみ間隔5cm、引張速度20cm/min）、50%伸張回復率はJIS L 1096 6.13.1 A（試料巾2cm、つかみ間隔5cm、引張・回復速度20cm/min、1回目の50%伸張後静止することなく直ちに回復させ、次いで、静止させることなく2回目の50%伸張をさせる）、引裂強度はJIS L 1085 5.5 A-1（シングルタング方法）、剛軟度はJIS L 1096 6.19.1 A（45度カンチレバー法）に記載の方法でそれぞれ測定した。

	実施例 1 PBA/MDI/BD 80/59/17.5	実施例 2 PBA/MDI/BD 66/82/26.5	実施例 3 PBA/MDI/BD 80/59/17.5	実施例 4 PBA/MDI/BD 80/59/17.5	実施例 5 PBA/MDI/BD 80/59/17.5	実施例 6 PBA/MDI/BD 80/59/17.5	実施例 7 PBA/MDI/BD 80/59/17.5	実施例 8 PC/MDI/BD 66/92/30
ポリマー	ショア-A硬度	95	97	95	95	95	95	98
ビカット軟化温度 [°C]	120	125	120	120	120	120	120	137
水分率 [ppm]	100	100	70	150	70	70	70	50
製造条件	糸糸温度 [°C]	234	245	234	234	234	234	247
加熱工房温度 [°C]	236	247	236	236	236	236	236	248
加熱工房風量 [N/cm/分]	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
集積点温度 [°C]	80	81	80	80	85	80	78	82
温度差 [°C]	40	44	40	40	35	40	42	55
目付	[g/m ²]	90	90	180	180	150	150	250
物性	引張強度 [gf/2cm/目付] (%)	22	25	22	21	23	22	19
	引張伸度 [%] (%)	17	20	18	16	19	15	18
	引裂強度 [gf/目付] (%)	310	150	310	320	364	340	290
	50%伸張回復率 [%]	310	150	310	320	360	330	280
	剛軟度 [mm] (%)	7.0	12.0	7.0	6.0	7.5	8.0	11.0

表 2

表1から分かるように、ショアーA硬度が92以上、水分率が150 ppm以下の熱可塑性ポリウレタンを使用し、熱可塑性ポリウレタンのピカット軟化温度とコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度との差が35℃以上となるような条件下で製造された実施例1～8のポリウレタン弹性纖維不織布は、引張伸度が100%以上、引裂強度が目付当り5.5 gf以上、50%伸長回復率が75%以上であり、優れた伸縮性と高い引裂強度を備えている。

一方、表2から分かるように、水分率が150 ppm以下ではあるが、ショアーA硬度が92以下である熱可塑性ポリウレタンを使用し、熱可塑性ポリウレタンのピカット軟化温度とコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度との差が35℃以下になるような条件下で製造された比較例1及び比較例2のポリウレタン弹性纖維不織布は、引張伸度が400%以上、50%伸長回復率が90%以上と優れた伸縮性を備えているものの、目付当り3～4 gf程度の引裂強度しか確保することができなかった。

また、表2から分かるように、ショアーA硬度が92以上であるが、水分率が150 ppm以上の熱可塑性ポリウレタンを使用した比較例3のポリウレタン弹性纖維不織布は、熱可塑性ポリウレタンのピカット軟化温度とコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度との差が35℃以上になるような条件下で製造されても、目付当り5.5 gf以上の高い引裂強度を確保することができず、特に、350 ppmと水分率の高い熱可塑性ポリウレタンを使用した比較例4では、上述したようにメルトブロー紡糸自体が不可能となる。

また、ショアーA硬度が92以上、水分率が150以下の熱可塑性ポリウレタンを使用した場合でも、熱可塑性ポリウレタンのピカット軟化温度とコンベアネット上におけるフィラメントの集積点温度との差が35℃以下になるような条件下で製造された比較例5及び比較例6のポリウレタン弹性纖維不織布は、表2に示すよう

に、目付当り 5. 5 g f 以上の高い引裂強度を確保することができなかつた。

以上のように、引張伸度が 100 % 以上、50 % 伸長回復率が 75 % 以上という優れた伸縮性能を備え、かつ、目付当り 5. 5 g f 以上の高い引裂強度を備えたポリウレタン弹性纖維不織布を得るためには、ショアー A 硬度が 92 以上で水分率が 150 ppm 以下の熱可塑性ポリウレタンを使用すると共に、メルトブロー紡糸を行う際のフィラメントの集積点温度が、熱可塑性ポリウレタンのピカット軟化温度より 35 °C 以上低い温度になるように設定することが重要なポイントであることが分かる。

以下、本発明のポリウレタン弹性纖維不織布を使用した合成皮革の実施例について説明する。

(実施例 9)

離型紙に貼着された厚さ 30 μm の乾式ウレタンシートからなる合成皮革用表皮層の上に、C-4010 (大日本インキ株式会社製) 100 重量部、コロネート L (日本ポリウレタン工業株式会社製) 8 重量部、アクセル S (大日本インキ株式会社製) 5 重量部、溶剤 (メチルエチルケトン／トルエン) 40 重量部 (20 / 20 重量部) からなるウレタン系接着剤を 85 g / m² 塗布し、次いで、80 °C で連続乾燥して溶剤を除去し、次いで、基材層として実施例 1 のポリウレタン弹性纖維不織布を重ね合わせ、圧着ローラでニップして接着剤を適度に不織布に押し込んだ後、60 °C で 24 時間熱処理し、最後に離型紙を剥がして合成皮革を得た。なお、使用した合成皮革用表皮層の物性を表 3 に示す。

表 3

厚み [mm]	0.03	
目付 [g/m ²]	22	
引張強度 [gf/2cm]	(タテ)	1000
	(ヨコ)	540
引張伸度 [%]	(タテ)	230
	(ヨコ)	140
引裂強度 [gf/目付]	(タテ)	3.2
	(ヨコ)	2.7
50%伸張回復率 [%]	(タテ)	91
	(ヨコ)	91

(実施例 10)

基材層として実施例 2 のポリウレタン弹性纖維不織布を使用した点を除いて、実施例 9 と同様の方法で合成皮革を製造した。

(実施例 11)

実施例 9 で使用した合成皮革用表皮層の上に、UD-760（大日精化工業株式会社製）100重量部、UD架橋剤（大日精化工業株式会社製）15重量部、UD-102反応促進剤（大日精化工業株式会社製）10重量部、溶剤（N, N-ジメチルホルムアミド／メチルエチルケトン）50重量部（25／25重量部）からなる反応性ウレタン接着剤を125g/m²塗布し、次いで、連続式乾燥機を使用し、乾燥機の入口部、中央部、出口部をそれぞれ60℃、80℃、100℃に設定して連続乾燥を行うことにより溶剤を除去し、次いで、100℃に加熱した状態で基材層として実施例 8 のポリウレタン弹性纖維不織布を熱圧着し、ロール状態に巻き取った。そのロールを60℃で24時間保持して反応性ウレタン接着剤を反応させた後、離型紙を剥がして合成皮革を得た。

(比較例 7)

基材層として比較例 1 のポリウレタン弾性纖維不織布を使用した点を除いて、実施例 9 と同様の方法で合成皮革を製造した。

(比較例 8)

基材層として比較例 2 のポリウレタン弾性纖維不織布を使用した点を除いて、実施例 9 と同様の方法で合成皮革を製造した。

(比較例 9)

基材層として、40デニール10フィラメントの6-ナイロン糸で編んだハーフトリコットを使用した点を除いて、実施例 9 と同様の方法で合成皮革を製造した。

(比較例 10)

1. 2デニールのナイロン短纖維からなるウエブにニードルパンチを施し、次いで、熱収縮処理を行った後、18%濃度のウレタン溶液で含浸処理を行い、乾燥して伸びの大きいナイロン系不織布を得た。このナイロン系不織布を厚み0.8mmにスライスした。このスライスされた不織布を基材層として使用する以外は、実施例 11 と同様に表皮層を貼り付けて合成皮革を製造した。

上述した各実施例及び各比較例の合成皮革について、目付、引張強度、引張伸度、引裂強度及び50%伸長回復率を測定し、その結果を表4に示した。なお、合成皮革の厚み、目付はJIS K 6505、引張強度及び引張伸度はJIS K 6550、50%伸張回復率は不織布の場合と同様の方法、引裂強度はJIS K 6550に記載の方法でそれぞれ測定した。

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
		乾式クリヤーント	乾式クリヤーント	乾式クリヤーント	乾式クリヤーント	乾式クリヤーント	乾式クリヤーント	乾式クリヤーント
表皮層	素 材	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	厚 み [mm]	22	22	22	22	22	22	22
接着層	素 材	ウレタン系 接着剤	ウレタン系 接着剤	ウレタン系 接着剤	ウレタン系 接着剤	ウレタン系 接着剤	ウレタン系 接着剤	ウレタン系 接着剤
	厚 み [mm]	0.06	0.06	0.09	0.06	0.06	0.06	0.09
基材層	種 類	クリヤ不織布 (実施例 1)	クリヤ不織布 (実施例 2)	クリヤ不織布 (実施例 8)	クリヤ不織布 (比較例 1)	クリヤ不織布 (比較例 2)	クリヤ不織布 (比較例 1)	クリヤ不織布 (比較例 2)
	厚 み [mm]	0.33	0.34	0.93	0.32	0.32	0.34	0.80
物 性	目 付	[g/m ²]	90	90	250	90	90	270
	厚 み	[mm]	0.42	0.43	1.05	0.41	0.41	0.92
	目 付	[g/m ²]	175	175	358	175	175	378
引張強度	[kgf/cm]	(ダフ)	2.2	2.6	4.0	1.3	1.6	6.0
	(31)	1.8	2.0	4.2	1.3	1.6	4.3	7.8
引張伸度	[%]	(ダフ)	280	230	260	450	360	40
	(31)	270	240	290	450	350	90	130
引裂強度	[gf/目付]	(ダフ)	3.0	6.2	10.4	1.2	1.6	16.0
	(31)	3.2	5.3	8.5	1.5	2.1	9.0	12.6
50%伸張回復率 [%]	(ダフ)	89	80	76	92	91	—	58
	(31)	89	80	77	92	90	70	60

表4から分かるように、本発明のポリウレタン弹性纖維不織布（実施例1、2、8）を基材層として使用した実施例9、実施例10及び実施例11の合成皮革は、引張伸度が100%以上、50%伸長回復率が75%以上と優れた伸縮性能を備えており、しかも、目付当り2.5g f以上という高い引裂強度を備えているが、比較例1、2のポリウレタン弹性纖維不織布を基材層として使用した比較例7及び比較例8の合成皮革では、優れた伸縮性を備えているものの十分な引張強度及び引裂強度を確保することができなかった。

また、ハーフトリコットを基材層として使用した比較例9の合成皮革は、ナイロンフィラメントの特徴である、高い引張強度と引裂強度を確保することができたが、引張伸度が低く、伸長回復率が著しく低い伸縮性能の悪い合成皮革となった。さらに、ナイロン系不織布を基材層として使用した比較例10は、ヨコ方向の引張伸度が130%であり、高い引裂強度を確保することができたが、50%伸長回復率の悪い合成皮革となった。

なお、上述した実施例では、表皮層として乾式ウレタンシートを使用しているが、発泡ウレタンシート、塩化ビニルシート、ナイロン系エラストマーシートを使用することもできる。但し、リサイクル等を考慮すると、表皮層及び基材層の双方が同種素材であることが望ましいので、本発明のポリウレタン弹性纖維不織布を基材層として使用する場合は、ウレタンシートからなる表皮層を使用することが望ましい。

産業上の利用可能性

本発明の合成皮革は、上述したような優れた伸縮性と柔軟性を利用して、テニス、ゴルフ、陸上競技などに使用するスポーツシューズ等の用途に適しており、エンボス加工性、一体成型性などの特徴を生かして、家具用途、シート材用途などにも使用することができる。また、その柔軟性と伸縮性に加え、優れたドレープ性を生

かしたアウターウェアなどの衣料用途にも適しているといえる。

請 求 の 範 囲

1. ポリウレタン系弹性纖維フィラメントが相互に溶融接着されたポリウレタン弹性纖維不織布において、引張伸度が 100 %以上、50 %伸長回復率が 75 %以上、目付当りの引裂強度が 5. 5 g f 以上であることを特徴とするポリウレタン弹性纖維不織布。
2. ショアーA硬度が 92 以上の熱可塑性ポリウレタン弹性体を 150 ppm 以下に脱水後、溶融紡糸すると共に高速気流に随伴させて噴射し、ビカット軟化温度より 35 °C 以上低い温度下でシート状に堆積、積層するようにしたポリウレタン弹性纖維不織布の製造方法。
3. ポリウレタン系弹性纖維フィラメントが相互に溶融接着されたポリウレタン弹性纖維不織布からなる基材層の上に合成樹脂シートからなる表皮層を積層した合成皮革において、引張伸度が 100 %以上、50 %伸長回復率が 75 %以上、目付当りの引裂強度が 2. 5 g f 以上であることを特徴とする合成皮革。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D04H1/72, 1/42, D06N3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D04H1/72, 1/42, D06N3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 09-188951, A (Kanebo, LTD.), 22 July, 1997 (22.07.97), Full text, (Family: none)	1-3
A	JP, 07-157957, A (Kanebo, LTD.), 20 June, 1995 (20.06.95), Full text, (Family: none)	1-3
A	JP, 06-293117, A (Kanebo, LTD.), 21 October, 1994 (21.10.94), Full text, (Family: none)	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 May, 2000 (18.05.00)

Date of mailing of the international search report
30.05.00

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' D04H1/72, 1/42, D06N3/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' D04H1/72, 1/42, D06N3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 09-188951, A (鐘紡株式会社)、22. 7月. 1 997 (22. 07. 97)、全文献 (ファミリーなし)	1-3
A	JP, 07-157957, A (鐘紡株式会社)、20. 6月. 1 995 (20. 06. 95)、全文献 (ファミリーなし)	1-3
A	JP, 06-293117, A (鐘紡株式会社)、21. 10月. 1994 (21. 10. 94) 全文献 (ファミリーなし)	1-3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 05. 00

国際調査報告の発送日

30.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

真々田 忠博

4 S 8216



電話番号 03-3581-1101 内線 3472

THIS PAGE BLANK (USPTO)